

Teški metali u vodi

Marić, Martina

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:082297>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-14**



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET
UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Martina Marić

ZAVRŠNI RAD

Sisak, rujan 2020.

SVUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Martina Marić

TEŠKI METALI U VODI

ZAVRŠNI RAD

Voditelj:

izv.prof.dr.sc. Anita Štrkalj

Članovi ispitnog povjerenstva:

Predsjednik: prof.dr.sc. Damir Hršak

Član: izv.prof.dr.sc. Anita Štrkalj

Član: izv.prof.dr.sc. Ivan Brnardić

Zamjenski član: doc.dr.sc. Vesna Ocelić Bulatović

Sisak, rujan 2020.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

IME: Martina

PREZIME: Marić

MATIČNI BROJ: BE-3609/16

Na temelju članka 19. stavak 2. Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu dajem sljedeću

IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj **završni** / diplomski / doktorski rad pod naslovom:

Teški metali u vodi

izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.

Sisak, 24.8.2020.

(vlastoručni potpis)

Izrazi koji se koriste u ovoj Izjavi, a imaju rodno značenje, koriste se neutralno i odnose se jednako i na ženski i na muški rod.

Zahvaljujem se voditeljici završnog rada izv. prof. dr. sc. Aniti Štrkalj na savjetima, korekcijama i uputama koje sam primjenjivala prilikom izrade završnog rada. Također hvala mojim roditeljima i sestri koji su mi bili podrška tijekom studiranja.

TEŠKI METALI U VODI

SAŽETAK

Zagađenje vode povezano je s geološkim karakteristikama nalazišta vode, ali i industrijskom i ljudskom djelatnošću. Obzirom na važnost vode za živi svijet bitno je vodu što manje zagađiti, a ako je već zagađena adekvatno ju pročistiti. Jedno od značajnih zagađenja vode je zagađenje teškim metalima. Ulaskom u vodeni ekosustav, teški metali u njemu kruže i vrlo često se akumuliraju. Teški metali koji su izrazito toksični su arsen, olovo, živa, kadmij, krom, bakar i nikal. Obzirom na njihov izrazito negativan utjecaj na ljudsko zdravlje u smislu prolaznih smetnji, ali i mutacija i letalnih ishoda neophodno ih je ukloniti iz vode. Uklanjanje se može provesti različitim metodama, poput koagulacije i flokulacije, kemijskog taloženja, flotacije, ionske izmjene, elektrokemijske metode i adsorpcije. Odabir metode ovisi o različitim čimbenicima: vrsti teških metala i njihovoj koncentraciji u vodi, temperaturi i pH vrijednosti vode i sl. U ovom završnom radu dat je pregled najčešćih teških metala, njihove toksičnosti kao i pregled najčešćih metoda za uklanjanje teških metala.

Ključne riječi: voda, teški metali, onečišćenje, toksičnost, metode uklanjanja teških metala

HEAVY METALS IN WATER

ABSTRACT

Water pollution is related to the geological characteristics of the water site, but also to industrial and human activity. Considering the importance of water for the living world, it is important to pollute the water as little as possible, and if it is already contaminated, adequately purify it. One of the significant water pollution is heavy metal pollution. When they enter the aquatic ecosystem, heavy metals circulate and accumulate very often. Heavy metals that are highly toxic are arsenic, lead, mercury, cadmium, chromium, copper and nickel. Considering their extremely negative impact on human health in terms of transient disturbances, but also of mutations and lethal outcomes, it is necessary to remove them from the water. Removal may be carried out by various methods, such as coagulation and flocculation, chemical precipitation, flotation, ion exchange, electrochemical method and adsorption. The choice of method depends on various factors: the type of heavy metals and their concentration in water, temperature and pH of the water, etc. This final thesis provides an overview of the most common heavy metals, their toxicity, and an overview of the most common heavy metal removal methods.

Keywords: water, heavy metals, pollution, toxicity, heavy metal removal methods

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆENITO O VODI	2
3. ONEČIŠĆENJA VODE	4
3.1 Povijest onečišćenja voda	4
3.2 Izvori onečišćenja voda	4
3.3. Vrste onečišćenja voda	6
3.3.1 Teški metali	9
4. METODE UKLANJANJA TEŠKIH METALA	16
5. ZAKLJUČAK	21
6. LITERATURA	22
ŽIVOTOPIS	24

1. UVOD

Početak 21. stoljeća razvija se sve intenzivnije svijest o važnosti očuvanja okoliša, a pogotovo o očuvanju vode. Voda je neophodna za normalno odvijanje i održavanje životnih funkcija, sastavni dio svakog segmenta ljudskog djelovanja, te je također nezamjenjiv resurs kako u domaćinstvu tako i u poljoprivredi i industriji. Zbog činjenice da je u današnje vrijeme prisutan veliki razvoj naselja i povećanje životnog standarda, okoliš se brzo onečišćuje, a jedno od najznačajnijih onečišćenja je onečišćenje vode.

Onečišćenje voda zbog ispuštanja i akumuliranja teških metala danas je postao jedan od najozbiljnijih problema u svijetu. S brzim razvojem industrije kao što su industrije za proizvodnju gnojiva, baterija, pigmenata i boja, stakla, keramička i papirna industrija i druge, teški metali se sve više izravno ili neizravno ispuštaju u okoliš, posebno u zemljama u razvoju. Među najčešćim teškim metalima u otpadnoj vodi su arsen (As), olovo (Pb), živa (Hg), kadmij (Cd), krom (Cr), bakar (Cu), nikal (Ni), i cink (Zn). Teški metali za razliku od organskih nečistoća nisu biorazgradivi te se mogu akumulirati u svim živim organizmima, a većina teških metala je toksična i kancerogena te se time ugrožava ljudsko zdravlje. Rastom čovječanstva raste i potrošnja čiste vode te se stvaraju sve veće količine otpadne vode koje su onečišćene. Veliki dio korištenih voda se ne pročišćava prije nego li se ispusti u vodotok te se na taj način također smanjuju resursi pitke vode. Zbog svega navedenog potrebno je pročišćavanje onečišćenih voda kako bi se očuvalo zdravlje ljudi, ali i okoliša.

2. OPĆENITO O VODI

Najcjenjenija tvar koja se nalazi u prirodi, prirodni nezamjenjivi resurs koji je ograničen u svijetu upravo je voda. Osim toga, voda je najzastupljenija komponenta u biosferi.

Vodeni ekosustav uključuje sve tekuće, smrznute i stajaće vode na površini Zemlje te vodenu paru iz atmosfere. Voda je u vodenom sustavu različito raspodijeljena. Vodene pare ima svega 0,001 %, približno 2,8 % su kopnene vode (jezera, rijeke i ledenjaci) dok se većina vode odnosno 97,2 % nalazi u oceanima i morima.

Voda je obnovljivi resurs s obzirom na kružni tok odnosno hidrološki ciklus (slika 1) koji se ostvaruje evaporacijom (isparavanjem vodene pare), transpiracijom (oslobađanjem) iz vegetacije, te padalinama. Godišnji hidrološki ciklus obuhvaća više od 500 000 km³ vode, od čega je 14 % vode s kopna i 86 % vode iz mora i oceana. Voda koja se nalazi u kružnom toku između tla i atmosfere dostupna je za ljudsku upotrebu [1].



Slika 1. Hidrološki ciklus [2]

U prirodi se voda nalazi kao podzemna, površinska (kopno – rijeke, jezera, ledenjaci i sl. i mora i oceani), te atmosferska (oborinska).

Podzemnim vodama smatraju se vode koje se nalaze ispod površine zemlje. Ispod površine zemlje dospijevaju uslijed oborina, prolaskom površinskih voda kroz pukotine tla i/ili kondenzacijom vodene pare u zemlji. U sitnozrnatom materijalu ispod površine zemlje vode mogu mirovati ili se kretati malom brzinom. Takve vode nazivaju se vodama temeljnicama. Zbog mirovanja ili male brzine kretanja ova vrsta voda je duže vremena u kontaktu s vodonosnim slojem kojeg djelomično otapaju. Stoga vode temeljnice imaju povećanu tvrdoću, ali se mehanički i biološki čiste. Preporuka je, kada god je to moguće ovu vodu koristiti u vodovodnim sustavima. Budući da su veći dio vremena u kontaktu s vodonosnim slojem osim elemenata koji ovu vodu čine tvrdom, podzemne vode mogu sadržavati i povećanu količinu nekih drugih minerala. Kada sadržaj minerala prelazi 500 mg/l smatraju se mineralnim vodama. Ovisno o vrsti vodonosnog sloja podzemne vode mogu sadržavati sumpor, jod i sl., ali mogu imati i temperaturu višu od običnih voda te se takve vode nazivaju mineralnima.

Površinske vode nastale su u geološkoj prošlosti prije pojave kopna. To su vode od bara, potoka, rijeka, jezera i sl.. Nastaju iz atmosferskih voda i voda koje se u zemlju sliju s površine. Ovisno o tome teku li ili stoje na površini zemlje mogu se klasificirati kao stajačice ili tekućice. Budući da je površinska voda u stalnom kontaktu sa zemljom, otapa

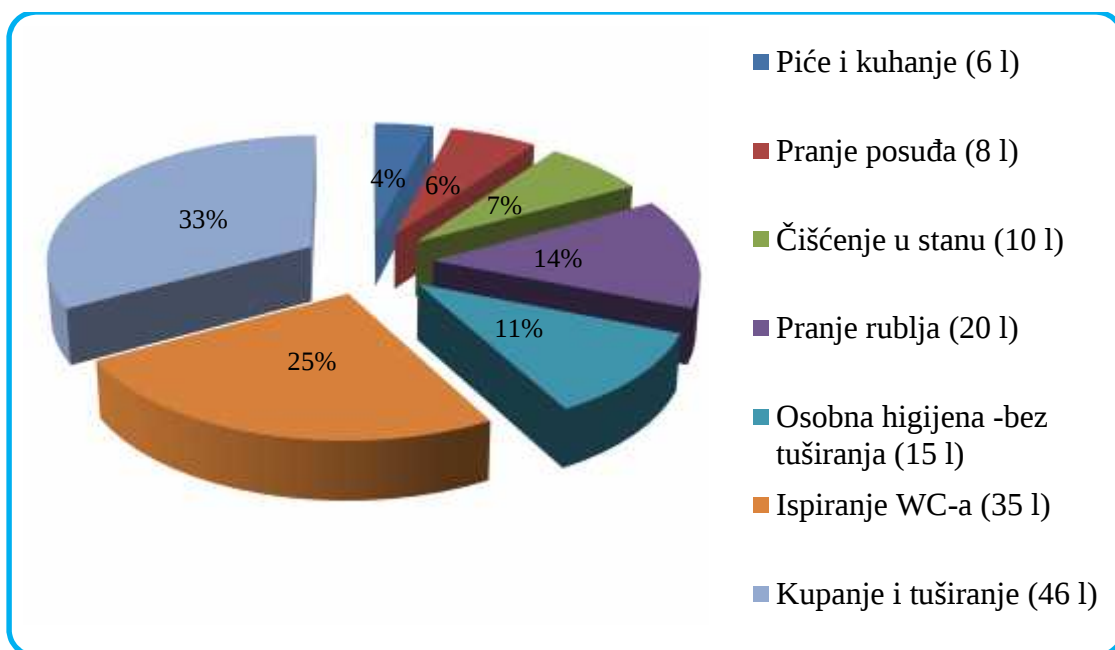
mineralne tvari iz zemlje što joj daje dobar okus, ali istovremeno zbog kontakta sa zemljom može biti i zagađena. Temperatura ove vode znatno se mijenja sukladno godišnjim dobima. Međutim, površinska voda se unatoč nekim svojim nedostacima najviše koristi za potrebe vodoopskrbe budući da je potrošnja vode velika, a zalihe podzemne vode se smanjuju.

Atmosferske vode poznate su još pod nazivom oborinske ili padalinske vode budući da nastaju od oborina. Sastav im ovisi o mjestu padanja budući da prolaskom kroz atmosferu na sebe vežu čestice iz atmosfere (plinovi, prašina, i sl.). Ova vrsta vode nije u kontaktu sa zemljinom površinom pa ne sadrži minerale. Općenito se smatra ispravnom za piće i dosta se koristi kao pitka voda u područjima gdje nema ili je vrlo malo podzemnih voda [3, 4].

Bez obzira je li podzemna, površinska ili atmosferska, voda zbog svojih fizikalnih i kemijskih svojstava ima ogromnu važnost za život. Voda je multifunkcionalan resurs budući da predstavlja životni prostor za biljke, životinje, služi kao medij za transport, može biti izvor i prijemnik energije, isto tako može biti i prijemnik nečistoća, sredstvo pomoću kojeg se grije, hladi, pere, otapa, sredstvo za proizvodnju i razvoj [1].

Dnevna potrošnja pitke vode po stanovniku u razvijenim zemljama u prosjeku iznosi 120 do 300 l. Smatra se da su najveći potrošači čiste vode po stanovniku Sjedinjene Američke Države [5].

Prema podacima Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo [5] u Hrvatskoj je dnevna potrošnja vode po stanovniku od 140 do 160 l. Na slici 2 prikazana je prosječna potrošnja pitke vode u Hrvatskoj po stanovniku ovisno o namjeni.



Slika 2. Prosječna potrošnja pitke vode u Hrvatskoj po stanovniku [5]

3. ONEČIŠĆENJA VODE

Zbog sve većeg porasta broja stanovnika i globalnog razvoja, povećava se i količina onečišćene vode, a to postaje sve veći problem u današnjem svijetu. Osim toga, kretanjem vode u prirodi dolazi do njezinog kontakta sa zemljom što znači direktni kontakt s mineralima koji mogu sadržavati teške metale i/ili radioaktivne izotope, mikroorganizme i sl. koji također mogu biti tvari koje onečišćuju vodu. Stoga je onečišćenje svako izravno ili neizravno unošenje tvari u vodu koje je izazvano ljudskom djelatnošću, ali i prirodom, a može biti vrlo štetno kako za ljudsko zdravlje tako i za životinje. Onečišćena voda utječe na sve segmente okoliša te i na sva živa bića. Povećanjem koncentracija štetnih tvari u vodi povećavaju se onečišćenja drugih sastavnica u okolišu, između ostalog dolazi i do smanjena količine pitke vode na Zemlji, ali također dolazi i do mnogih bolesti, a u najgorem slučaju smrt [6].

3.1 Povijest onečišćenja voda

Najveće svjetske, ali i europske rijeke tijekom 20. stoljeća bile su izuzetno onečišćene. Zbog velikog kemijskog onečišćenja do sedamdesetih godina prošlog stoljeća u rijekama Temze i Rajne uopće nije bilo riba, ali zbog velikog ulaganja došlo je do pročišćavanja otpadnih voda, pa su rijeke Rajna i Temza opet postale stanište za životinjski svijet. Također slična situacija se događala i u drugim razvijenim zemljama.

Osim toga, postoje zapisi vezano uz onečišćenje podzemne vode u južnoj Engleskoj. Prilikom bušenja tla radi gradnje bunara uočeno je prisutnost visoke koncentracije sumporovodika. Za takvu pojavu nije bilo nikakvih prirodnih razloga, pa se smatralo da je riječ o onečišćenju. Kasnijim pregledom povijesne dokumentacije utvrđeno je da se u blizini navedenog bunara u 17. stoljeću nalazila masovna grobnica oboljelih od epidemije kuge. Iako više nije bilo tragova grobnice podzemna voda je ostala onečišćena čak četiri stoljeća [7]. S obzirom na navedeno može se zaključiti da je od izuzetne važnost sprečavanje onečišćenja, a ako je ono već prisutno također je važno njegovo rano otkrivanje.

3.2 Izvori onečišćenja voda

Postoji nekoliko izvora onečišćenja voda [7], a njihova podjela prikazana je na slici 3.



Slika 3. Podjela izvora onečišćenja

Pod aktivne izvore onečišćenja spadaju ona onečišćenja koja će se sigurno emitirati. Onečišćenje koje traje tijekom cijelog vremena promatranja smatra se stalnim onečišćenjem, a kada se onečišćenje vode događa samo u jednom dijelu vremena promatranja tada je to povremeni izvor onečišćenja. Potencijalni izvor onečišćenja su oni izvori kod kojih do onečišćenja može doći samo zbog kvarova ili nepažnje. U takve izvore spadaju cjevovodi za transport nafte, naftnih derivata ili drugih kemikalija, te industrijske kanalizacije. Mjesto onečišćenja točkastog izvora je samo jedna točka u prostoru. Takvi izvori su nastali zbog otpada i otpadne energije koje je proizveo čovjek. Plošni izvori onečišćenja se odnose na veće površine terena gdje se nalazi onečišćenje i koje će se s oborinskim vodama dalje prenositi u površinske vode ili će prodirati u podzemlje. Uglavnom se radi o poljoprivrednim površinama gdje se primjenjuju različita mineralna gnojiva ili pesticidi [7].

3.3 Vrste onečišćenja voda

Proizvodnja otpadnih tvari posljedica je životnih aktivnosti svih organizama na zemlji, ali i svakodnevne industrijske aktivnosti. Industrijska aktivnost rezultira stvaranjem otpadnih tvari koji se često ne mogu razgraditi niti ponovo vratiti u proizvodni proces. S druge strane, priroda ima sposobnost razgradnje otpadnih tvari koje su nastale u prirodnim procesima. Međutim, industrijalizacija sve više ide u smjeru sinteze novih teško razgradivih spojeva što nerijetko remeti prirodnu razgradnju otpadnih tvari i time uzrokuje nagomilavanje nerazgradivih tvari u prirodi – zraku, tlu i vodi [8]. U tablici 1. prikazana je učestalost onečišćenja podzemnih voda u Sjedinjenim Američkim Državama.

Tablica 1. Učestalost onečišćenja podzemnih voda u SAD-u [9]

UZROČNIK ONEČIŠĆENJA	UČESTALOST, %
Industrijske otpadne vode	31
Nafta i naftni derivati	18
Organski otpad	15
Kloridi (soljenje ceste protiv smrzavanja)	13
Odlagalište komunalnog otpada	7
Gnojiva	3
Pesticidi	2
Nuklearni otpad	2
Rudničke vode	1
Nepoznati uzročnici	8

Onečišćenja vode najčešće se mogu podijeliti u nekoliko skupina kako slijedi [10]:

- biološko,
- fizikalno i
- kemijsko.

Biološko onečišćenje se smatra jednim od najopasnijih onečišćenja vode, zbog toga što sadrži mikroorganizme koji su vrlo često patogeni. Općenito se može reći da se u površinskim vodama najveći dio mikroorganizama prenosi na velike udaljenosti, dok se u podzemnim vodama mikroorganizmi zadržavaju blizu izvora onečišćenja. U ovu skupinu onečišćenja ubrajaju se protozoe, bakterije i virusi.

Protozoe su najveći patogeni u vodi veličine 2-15 µm. Najčešće protozoe koje se javljaju u vodi su *Giardia lamblia* i *Cryptosporidium*. Oba ova mikroorganizma su uzročnici smrti. Njihovo uklanjanje iz vode moguće je filtracijom uz primjenu filtera s veličinom pora manjom od 1 µm.

Bakterije su manje od protozoa i odgovorne su za mnoge bolesti, kao što su tifusna groznica, kolera, dijareja i dizenterija. Patogene bakterije variraju u veličini od 0,2 do 0,6 µm. Također se kao i protozoe mogu ukloniti filtracijom kroz filter čija je veličina pora manja od 0,2 µm. Vrlo česta bakterija koja se nalazi u vodama je *Escherichia coli* (*E. coli*). Iako je većina sojeva *E. coli* bezopasna i žive u crijevima zdravih ljudi i životinja, ovaj soj proizvodi snažan toksin i može izazvati vrlo teške bolesti. Infekcija često izaziva tešku krvavu dijareju i grčeve u trbuhu. Kod nekih ljudi, posebno djece mlađe od 5 godina i starijih osoba, infekcija može izazvati i komplikaciju, koja se naziva hemolitički uremički sindrom, u kojem se crvene krvne stanice uništavaju, a bubrezi propadaju. Oko 2 - 7 % infekcija dovodi do ove komplikacije. Prisutnost *E. coli* u vodi snažan je pokazatelj da je voda zagađena kanalizacijom ili otpadom životinjskog porijekla. Najčešće ulazi u izvore vode za piće (potoke, rijeke, jezera ili podzemne vode) putem kiše, snijega ili drugih vrsta padalina. Uklanjanje ove bakterije iz vode moguće je dezinfekcijom pomoću klora i njegovih spojeva, ozonom ili primjenom UV zračenja.

Virusi su drugi najproblematičniji patogen iza protozoa, međutim većina virusnih oboljenja koja se prenose vodom ne predstavlja smrtnu opasnost za zdravu odraslu osobu [8].

Pod **fizikalnim onečišćenjem** se smatra svako onečišćenje koje uzrokuje fizikalne promjene vode: mutnoća, boja, miris, okus i temperatura. Do mutnoće vode dolazi zbog prisutnosti sitnih čestica u vodi koje zajedno s vodom čine suspenzije ili koloidne otopine. U rijekama je mutnoća česta pojava, dok je kod podzemnih voda mutnoća vrlo rijetka, a ako se pojavi uglavnom ukazuje na loše projektiran ili oštećen bunar [6]. Mutnoću najčešće uzrokuje prisutnost netopivih tvari poput različitih suspenzija i plivajućih tvari. Ove tvari generalno nisu otrovne, ali negativno utječu na vodene sustave budući da smanjuju prodor svjetla i dotok kisika iz atmosfere u vodu. Povećanje temperature se najčešće događa zbog ispuštanja rashladne vode iz industrije ili energetske objekata, a da se prethodno takva voda ne ohladi. Promjena temperature vode utječe na ekosustav na taj način da neke od procesa usporava, a neke zaustavlja [11].

Kemijsko onečišćenje očituje se kao prisutnost raznih atoma, iona ili molekula kojih u prirodnim vodama nisu prisutne, ili su prisutne u manjim koncentracijama, a koje svojim prisustvom mogu imati negativne posljedice na ljude i okoliš [7]. U tablici 2 su prikazani neki izvori kemijskih onečišćenja.

Tablica 2. Izvori kemijskih onečišćenja [12]

IZVORI KEMIJSKIH ONEČIŠĆENJA	PRIMJERI IZVORA KEMIJSKIH ONEČIŠĆENJA
Izvori prirodnog porijekla	Stijene, tlo, učinci geološke sredine i klime
Industrijski izvori i naselja	Rudarstvo, proizvodne i prerađivačke industrije, kanalizacija, kruti otpad, ispiranje urbanih površina
Poljoprivredne djelatnosti	Umjetna gnojiva, pesticidi, uzgoj životinja
Obrada vode	Koagulanti, nusproizvodi dezinfekcije vode
Pesticidi koji se koriste za tretiranje prirodnih voda	Larvicidi koji se koriste u kontroli insekata

Kemijsko onečišćenje karakterizira pojava dvije vrste tvari: organskih i anorganskih koje nerijetko mogu biti topive. Organske tvari su visokomolekularni organski spojevi koji u vodi potječu od živih organizama, ali u vodu mogu dospjeti i kao posljedica ljudskog djelovanja. Ugljikohidrati, masti i bjelancevine su najčešće iz prirodnog okoliša. Stalan su oblik onečišćenja prirodnih vodenih sustava i obično djeluju na smanjenje kisika u vodenom ekosustavu. Osim toga, ove tvari mogu biti sastavni dio onečišćenja u gradskoj i industrijskim otpadnim vodama. Kloroform, ugljikovodici, pesticidi i herbicidi su organske tvari koje u vodu dopijevaju ljudskim djelovanjem kao posljedica industrijskih ili agrikulturalnih procesa. Površinske vode mogu pokazati velike razlike u razinama kemijskih onečišćenja (herbicidi i pesticidi) zbog razlika u padalinama i sezonskom uzgoju usjeva. Neki ugljikovodici predstavljaju onečišćenja koja su posebno problematična. Tu se obično ubrajaju kemikalije koje se koriste u kemijskom čišćenju, očuvanju drva, u proizvodnji i popravcima automobila, zrakoplovne opreme, municije i električne opreme. Te su tvari teže od vode te prodiru u zemlju. Kao i kod naftnih derivata, problemi nastaju uslijed kontakta s podzemnim vodama koje otapaju neke od spojeva u tim isparljivim tvarima. Ti spojevi se tada mogu kretati protokom podzemne vode. Također nepropisno odlaganje kemikalija koje imaju nisku topljivost u vodi i gustoću veću od vode često onečišćuju tlo, a samim time i podzemne vode. Zbog svoje relativno visoke gustoće, imaju tendenciju kretanja prema dolje kroz tla i podzemne vode, ostavljajući male količine duž migracijskog puta, sve dok ne dosegnu nepropusni sloj gdje se skupljaju u diskretnim bazenima. Također imaju tendenciju polaganog otapanja u podzemnim vodama, pružajući dugoročni izvor onečišćenja. Topive anorganske tvari uništavaju ekosustav međutim određeni broj organizama prisutnih u vodenom sustavu prilagodio se na kalcijev klorid, željezo, sumpor i karbonate [8]. U skupinu anorganskih onečišćenja ubraja se i onečišćenje radionuklidima. Sama voda nije radioaktivna, ali može sadržavati elemente koji to jesu. U slučaju kada dođe do kontakta podzemne vode s različitim prirodnim radioaktivnim elementima ili umjetnim radioizotopima tada se smatra da je došlo do radiološkog

onečišćenja. Izvorima takvog onečišćenja smatra se blizina ležišta uranskih ruda, odlagalište nuklearnog otpada, nuklearna elektrana, talog od eksplozije atomske bombe i sl.. U vrlo rijetkim slučajevima, bunarske vode mogu biti zagađene radionuklidima i njihovim izotopima kao prirodnim zagađivačima [6]. Osim navedenih tvari, kemijsko onečišćenje mogu uzrokovati i teški metali.

3.3.1 Teški metali

Svi stabilni elementi u prirodi mogu se podijeliti u tri grupe [13]:

- esencijalne,
- neesencijalne i
- toksične.

Ova podjela se mora shvatiti uvjetnom budući da i esencijalni elementi u povećanoj koncentraciji mogu biti toksični. Problem je još više izražen zbog činjenice da je granica između esencijalnog i toksičnog vrlo mala uslijed čega isti element može istovremeno biti esencijalan i toksičan.

Najtoksičnijim zagađivačima smatraju se soli teških metala koji u otopljenom obliku mogu dovesti do vrlo ozbiljnog zagađenja. Klasifikacija elemenata na temelju njihove toksičnosti prikazana je u tablici 3.

Tablica 3. Klasifikacija elemenata na temelju njihove toksičnosti [16]

GRUPA I			GRUPA II			GRUPA III	
Nekritični			Vrlo toksični i relativno podložni difuziji			Toksični, ali slabo topljivi ili vrlo rijetki	
Na	C	F	Be	As	Au	Ti	Ga
K	P	Li	Co	Se	Hg	Hf	La
Mg	Fe	Rb	Ni	Pd	Pb	Zr	Lu
Ca	S	Sr	Cu	Ag	Sb	W	Rh
H	Cl	Al	Zn	Cd	Bi	Nb	Ir
O	Br	Si	Sn	Pt	Cr	Ta	Ru
N						Re	Ba

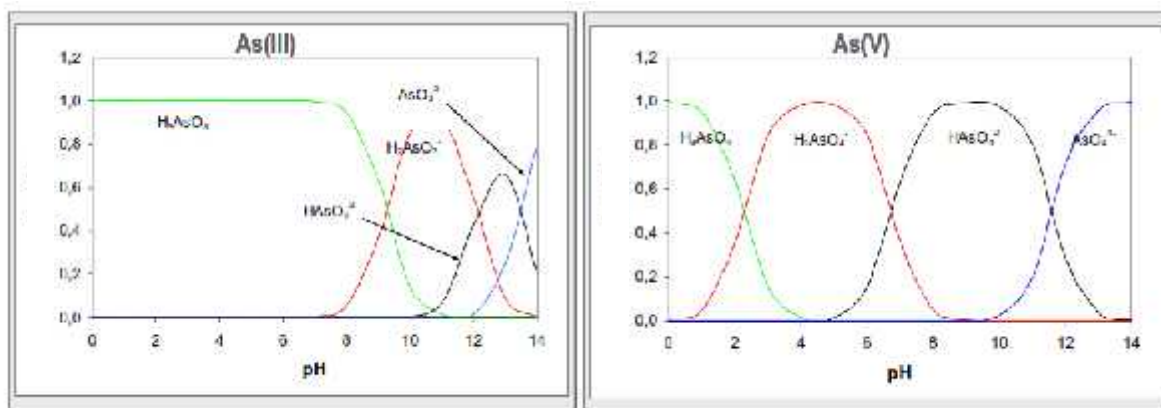
Pojam teških metala obuhvaća prijelazne metale, neke metaloide, lantanide i aktinide. Općenito, pod teškim metalima se podrazumijevaju svi metali čija je gustoća veća od 5 g/cm³.

Još od trenutka nastanka svijeta u prirodi i okolišu su prisutni teški metali. Oni se nalaze u Zemljinoj atmosferi, biosferi, litosferi i hidrosferi. Teški metali se ne razgrađuju, nego kruže u prirodi u različitim oblicima [14]. Kakav će biti intenzitet kretanja teških metala u ekosustavu ovisi o niz čimbenika, prvenstveno o klimatskim uvjetima, blizini izvora zagađenja i aktivnosti bioloških sustava. Tijekom godine intenzitet kruženja je neravnomjeran.

Teški metali svrstavaju se u grupu najopasnijih anorganskih zagađujućih tvari zbog bionerazgradivosti i sklonosti bioakumulaciji i toksičnom efektu čak i pri niskim koncentracijama. Osim toga imaju sposobnost ugradnje u hranidbeni lanac [15].

Žive stanice većinu polivalentnih metala prevode u kelatni oblik kojeg ugrađuju u svoju biomasu mehanizmom aktivnog transporta. Aktivni transport ovisi o temperaturi i kisiku i moguć je samo u stanicama u kojima je neometan dotok kisika. Porastom temperature povećava se i toksičnost. Tijekom mehanizma aktivnog transporta teški metali se vežu na amino, imino i SH - grupe koje su aktivni centri velikog broja enzima. Teški metali mogu djelovati i na način da se ponašaju kao antimetaboliti. Isto tako mogu djelovati na način da blokiraju centre za vezanje fosfata ili nitrata. Osim toga mogu se ugraditi u staničnu membranu i smanjiti njenu permeabilnost. Neki teški metali mogu strukturno ili elektrokemijski zamijeniti esencijalne metale u stanici i na taj način narušiti staničnu strukturu.

Poznato je da svi teški metali ne djeluju na isti način i prema istom mehanizmu te da njihova toksičnost ovisi o nekoliko parametara poput koncentracije, ionskog oblika teških metala, temperaturi, koncentraciji ostalih tvari s kojima su u kontaktu i sl. Na slici 4 prikazana je molarna frakcija različitih oblika iona arsena ovisno o pH pri 25 °C.



Slika 4. Molarna frakcija različitih oblika iona arsena ovisno o pH pri 25 °C [17]

Teški metali koje su otopljeni u vodi nalaze se u ionskom obliku te se ne mogu biološki razgraditi, ali se mogu bioakumulirati. Ispuštanjem velikih količina teških metala u vodu stvara ozbiljne zdravstvene i ekološke probleme [18].

Postoje dva izvora teških metala u otpadnim vodama [14]. :

- prirodni i
- antropogeni.

Pod prirodne izvore spadaju vulkanske aktivnosti, erozija tla te urbano otjecanje vode i čestice aerosola. Najveći štetni utjecaj na klimu, okoliš i zdravlje ljudi ima vulkanska aktivnost. Vulkanske aktivnosti ispuštaju metale kao što su aluminij, živa, arsen, olovo, magnezij, bakar i mnoge druge. Erozija tla posebno utječe na kvalitetu vode budući da teški metali koji se nalaze u sedimentima tijekom oborina prelaze u vodu. Voda koja sadrži agrokemikalije s metalima prenosi metale iz sedimenata u tlo, a može potaknuti i eroziju. U nekim slučajevima, za vrijeme oborina, neki otpadni teški metali ispiru se u loše sustave odvodnje, a zatim i u obližnje rijeke.

Pod antropogeni ili ljudski faktor ulazi postupak obrade metala, galvanizacija, tekstilna industrija, rudarske djelatnosti itd. Završna obrada metala i galvanizacija uključuje nanošenje tankih zaštitnih slojeva na već pripremljene površine metala. Tijekom ovog procesa obavlja se ispiranje proizvoda te otpadna voda nakon ispiranja sadrži teške metale. Također i rudarske aktivnosti mogu ispuštati otrovne tvari u okoliš. Najveći izvori onečišćenja okoliša teškim metalima smatraju se rudarstvo i taljenje metala. Velike količine toksičnih metala u vodama, usjevu i tlu upravo se pokazala u sredinama gdje se odvijaju takve djelatnosti. Tekstilna industrija je također izvor zagađenja teškim metalima, ali u manjoj mjeri. Jedan od glavnih procesa u takvim industrijama je proces bojanja, iz kojeg najviše potječu spomenuti metali. U nuklearnim elektranama koriste se jako velike količine vode za rad, a nakon završetka rada sva otpadna voda koja sadrži teške metale [14].

Teški metali koji se najčešće nalaze u otpadnim vodama uključuju arsen (As), olovo (Pb), živu (Hg), kadmij (Cd), krom (Cr), bakar (Cu) i nikal (Ni) [18].

ARSEN

Arsen kako ga se još često naziva i tihi ubojica spada u mikroelemente te je jedan od najjačih otrova. U prirodi je arsen vrlo raširen iako se u Zemljinoj kori nalazi u jako malom postotku oko 0,0002 % (najviše u stijenama, oko 99 %) te se zbog njegove rasprostranjenosti može naći skoro u svakoj državi, a negdje i u većim postotcima [19].

Toksičnost arsena poznata je već desetljećima, a dokazana je i njegova kancerogenost. Do onečišćenosti arsenom dolazi najviše zbog većeg razvoja industrije i poljoprivrede, te zbog porasta stanovništva. U biosferu dolazi iz antropogenih izvora poput rafinerija i talionica. Kako su sve učestalija istraživanja o onečišćenosti arsena tako je dokazano da su najviše koncentracije arsena u vodi za piće [20]. Razlog tome je što se arsen oslobađa iz stijena uslijed procesa trošenja i mikrobiološke aktivnosti te se procjeđuje vodom u podzemlje. U zemlji je vrlo mobilan što mu olakšava prodor u podzemne vode. U područjima gdje postoji sulfidna mineralizacija može biti zabilježeno zagađenje arsenom zbog toga što sulfidni minerali mogu sadržavati visoke koncentracije arsena koji se uslijed oksidacije oslobađa u okoliš [21].

U nekim dijelovima svijeta u podzemnim vodama nađene su koncentracije arsena koje prelaze maksimalno dozvoljene. Zemlje jugoistočne Azije imaju najviše zabilježene koncentracije arsena u vodi i to u koncentracijama od 400 do 3400 µg/l [20]. Hrvatska također ima povišene koncentracije arsena u vodi, a to pokazuje istraživanje koje se provodilo početkom 2000. godine, a analizirani su uzorci vode iz istočne Hrvatske [22].

Toksičnost arsena ovisi o njegovom obliku. Najveću toksičnost pokazali su As(V) i As(III). Oblik arsena As(V) je topiv u vodi i izrazito toksičan. U organizam ulazi udisanjem i apsorpcijom kroz kožu. Iako njegov mehanizam djelovanja nije u potpunosti poznat zna se da se povećava njegova koncentracija u krvi, urinu, noktima i kosi, ali i da se širi na pluća, bubrege, jetra i ostale unutrašnje organe. Osim toga inaktivira enzime, ometa popravak DNK enzima, izaziva ishemiju srca, hipertenziju, periferna vaskularna oboljenja, ali i karcinom kože, pluća i unutarnjih organa [20].

Arsen može postojati i u obliku organskih spojeva. U navedenom obliku taloži se u morskim rakovima, školjkama i ribama. U ovom obliku arsen nije toliko štetan za ljude jer se brzo izlučuje iz organizma [20].

ŽIVA

Živa se smatra najtoksičnijim teškim metalom. Široko je rasprostranjena, a u okoliš može dospjeti putem antropogenih i prirodnih izvora.

Živa se može naći u hidrosferi, atmosferi, litosferi i biosferi, a nalazi se u tri kemijska oblika, a to su elementarna, organska i anorganska živa. U sedimentima se najčešće nalazi kao elementarna živa, a u moru dolazi u obliku organskih spojeva. Jedan od najopasnijih metala u ljudskoj prehrani upravo je živa [14].

Prirodni izvori su erozija tla i erupcije vulkana, a antropogeni primarno sagorijevanje fosilnih goriva, taljenje ruda i spalionice otpada. Smatra se da je sadržaj žive u biosferi u posljednjih 100 godina porastao tri puta što je posljedica korištenja žive u brojnim industrijskim granama [22].

Razine žive u podzemnim i površinskim vodama najčešće iznosi 0,5 µg/l iako lokalne mineralne naslage mogu stvarati više razine žive u podzemnim vodama. Agencija za zaštitu pitke vode [23] primijetila je povećanje žive na otoku Izu Oshima (Japan) i to do 5,5 µg/l u vrijeme pojačane vulkanske aktivnosti [23].

Općenito se može reći da je kruženje žive u okolišu kroz atmosferu, vodu i tlo. U prirodi se ne razgrađuje niti jednim poznatim biološkim procesom, te zbog toga ulaskom u okoliš postaje njen neraskidivi dio djelujući negativno na sve sastavnice okoliša.

Živa je u atmosferi prisutna u svom plinovitom obliku. Utjecajem sunčevog zračenja i zbog prisustva različitih spojeva u atmosferi, živa u vodu i tlo dospijeva kao Hg^{2+} . U vodi živa dijelom prelazi u netopivi živin sulfid, a dijelom u Hg-CH_3^+ koji je najtoksičniji oblik žive.

Živa se iz tla isparavanjem vraća u atmosferu u elementarnom obliku. Živa se prilikom isparavanja veže s česticama koje su prisutne u atmosferi (vodenom parom, prašinom i sl.) i pada na površinu zemlje gdje se taloži u tlu ili ulazi u vodu. Uslijed procesa isparavanja živa vrlo lako može ući u respiratorni trakt stoga je ovaj način i najčešći način ulaska u ljudski organizam [22].

Najčešći izvori žive mogu biti lijekovi, pesticidi, onečišćena voda, baterije, cjepiva, zapaljeni građevinski materijali i ostalo. Anorganska živa slabo se apsorbira (<10% unesene žive) kroz probavni sustav čovjeka. Živine se pare apsorbiraju u plućima, a metil-živa gotovo se potpuno (>90%) apsorbira nakon unosa u probavni trakt.

Nakon što živa uđe u organizam najviše se taloži u jetri, slezeni i bubrezima, a manje u mozgu [24]. Osim toga blokira rad enzima, oštećuje stanične membrane, ima negativno djelovanje na sintezu proteina, a samim time i na DNK. Neki od simptoma koji mogu nastati nakon trovanja živom su mentalne promjene, stomatitis i gingivitis, te spontani tremor i nedostaci u psihomotornoj učinkovitosti [25].

Organski oblici žive lako ulaze u vodene organizme (ribe i beskralješnjake). Na toksičnost kod ove vrste organizama znatno utječe kiselost vode, sadržaj otopljenog kisika kao i tvrdoća vode [22].

OLOVO

Olovo se u tlu nalazi u prosjeku od 0,1-20 mg/kg i to u obliku sulfata, sulfida i karbonata. Budući da je olova vrlo malo iz prirodnih izvora jasni pokazatelj visoke koncentracije olova u ekosustavu je njegovo porijeklo iz antropogenih izvora. Najčešći antropogeni izvori su: ispušni plinovi automobila, umjetna gnojiva, pesticidi, požari na odlagalištima otpada, izgaranje fosilnih goriva i sl.

Olovo ima mogućnost akumuliranja na površini tla i sedimentu pri čemu dugo ostaje biodostupno međutim ne pokazuje sposobnost bioakumuliranja.

Biljke mogu apsorbirati samo male koncentracije olova iz tla što prvenstveno ovisi o koncentraciji u tlu, pH-vrijednosti tla, sadržaju organskih tvari i sl. [22].

Najčešće se unosi u ljudski organizam putem hrane i vode, te putem zraka. Olovo se može prenijeti s majke na dijete u maternici ili putem majčinog mlijeka. Prvo se u ljudskom tijelu akumulira u koštano tkivo, a zatim se postupno otpušta nazad u krvotok [14].

Danas se ljudi vrlo malo izlažu olovu, zbog toga što su uvedene razne zakonske regulative te se sve češće uklanja olovo iz boja i igraćaka. Međutim utvrđeno je da se izloženost olovom najčešće događa prilikom renoviranja stana ili kuće jer se olovo krije u bojama starije proizvodnje. Također se olovo vrlo često može naći u povrću koje se kupuje u supermarketima [24]. Trovanje olovom može uzrokovati paralizu i bol u ekstremitetima. Također može doći do nesanice, umora, glavobolje, te oštećenja jetre, bubrege i funkcije mozga [25].

KADMIJ

Kadmij nema esencijalne biološke funkcije, ali je bez obzira na to pronađen u više od 1000 vrsta flore i faune. On je najopasniji teški metal u zemljištu i životnoj sredini. Kadmij se u okolišu najčešće javlja kao posljedica vulkanskih emisija i trošenja stijena.

Kadmij je prisutan u tlu kao njegov prirodni sastojak i njegov sadržaj iznosi 0,1-1,0 mg/kg zemljišta. Bez obzira na relativno nizak sadržaj kadmija u tlu, kadmij pokazuje veliku sklonost nakupljanju kao i veliku mobilnost. Zbog toga je daleko pristupačniji biljkama u odnosu na druge teške metale. Osim toga vrlo lako ulazi u hranidbeni lanac [22].

Kadmij i njegovi spojevi su relativno topivi u vodi. Najčešće se unosi putem hrane oko 90 %, dok se oko 10 % izloženost javlja zbog udisanja [14].

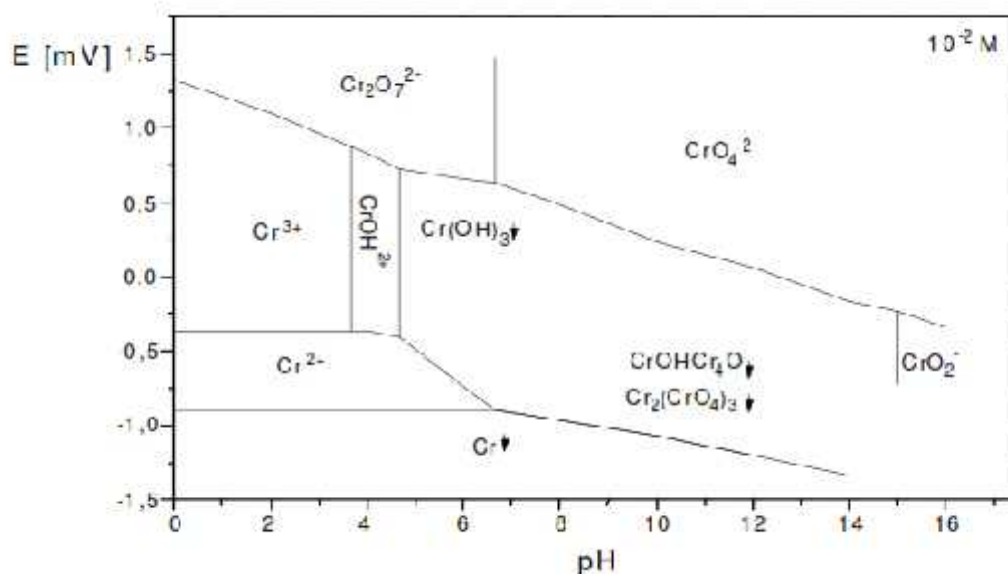
Kadmij u organizmu pokazuje sposobnost zamjene sa cinkom, kalcijem i kalijem te ga je teško ukloniti. Zadržava se u bubrezima i jetri i do 40 godina, te u kostima.

Osim toga, izaziva veliki problem u slučaju kada dođe u vodu budući da je vrijeme zadržavanja u jezerskoj vodi od 1 do 2 dana. Također se dugo zadržava u zraku, u prosjeku 20-30 dana.

KROM

U prirodi se najčešće pojavljuje u tri oksidacijska stupnja i to kao: elementarni metalni krom, trovalentni i šesterovalentni. U prirodnim vodama se krom najčešće susreće s trovalentnim i šesterovalentnim nabojem iako naboj kroma ovisi o pH vrijednosti vode (slika 5). U trovalentnom obliku je sastavni dio zemljine kore [27]. Prosječna koncentracija kroma u litosferi je oko 100 mg/kg, a u pedosferi 100-300 mg/kg. Količine kroma u tlu ovise o geografskog području i stupnju kontaminacije iz antropogenih izvora. Glavni izvori antropogenog kroma su metalurška proizvodnja, proizvodnja cementa, papira, ali i sagorijevanje fosilnih goriva [22].

Trovalentni krom potreban je za normalno funkcioniranje živih organizama i nije toksičan. Šesterovalentni krom je najreaktivnije stanje kroma, izrazito toksično. Ulaskom u organizam, u dodiru sa stanicom kromov ion lako prolazi membranu i tako ulazi u stanicu. Tada se reducira u trovalentni krom koji inače ne ulazi u stanicu te se spaja na proteine. U stanici može uzrokovati oštećenja DNA, mutacije i sl. Nakon nikla krom je najjači alergen među metalima i kod nekih ljudi može i nakon kratkog kontakta s kožom izazvati snažne alergijske reakcije. Krom se akumulira u svim tkivima u organizmu, ali vrijeme njegova zadržavanja nije dugo. Bubrezi izlučuju oko 60 % unesene doze kroma u prvih 8 sati. Općenito se procjenjuje da se oko 80 % kroma izlučuju bubrezi, dok manji dio izlučuju znoj i žuč [28, 29].



Slika 5. Oksidacijska stanja kroma ovisno o pH [26]

BAKAR

Bakar je vrlo važan za neke vodene organizme jer je prisutan u stanicama rakova, ali i hemoglobinu ljudi. Međutim ako je prisutan u otpadnim vodama u povećanim koncentracijama smatra se jednim od najopasnijih zagađivača. U vode obično dolazi zbog kontakta s mineralima koji sadrže bakar ili otpadnim tvarima iz proizvodnje bakra. Češće je uzrok pojave bakra u vodama korozija na cjevovodima ili je namjerno dodan radi kontrole rasta algi.

NIKAL

Nikal je u prirodi vrlo često prisutan iz antropogenih izvora poput fine prašine kao posljedica abrazije metala na vozilima i korištenja benzina koji sadrži nikal. Osim toga prisutan je u okolišu posebno u dimu cigareta [30, 31]. U okolinu nikal dolazi još i iz metalurške industrije, od izgaranja fosilnih goriva, kao i odlaganja i spaljivanja otpada. Koncentracija nikla veća od 15 mg/cm^3 toksična je za ljudski organizam [29]. Ljudska djelatnost nije jedini izvor nikla, on se prirodno nalazi u Zemljinoj kori, te u atmosferu i na površinu može doći uslijed erupcija vulkana ili erozijom stijena. Stoga ga se nalazi i u nezagađenim tlima, a prenosi se i nezagađenim vodenim tokovima.

Nikal ulazi u ljudski organizam u obliku topljivih i netopljivih soli. Topljive soli se direktno apsorbiraju dok netopljive soli stanice fagocitiraju što može djelovati kancerogeno. Topljive soli se apsorbiraju kroz probavni trakt i to uglavnom iz vode ili hrane. Topljivi nikal koji dospije u krvotok može se akumulirati u bubrezima, a dio izlučiti urinom. U općoj populaciji najčešći su problemi s kožom; alergije i dermatitis [31].

Teški metali bez obzira na njihov izvor, u atmosferi, tlu i zraku prisutni su u različitim koncentracijama. Također, njihov negativan utjecaj na floru i faunu je različit ovisno o načinu njihovog ulaska u žive organizme, njihovoj koncentraciji, mehanizmu djelovanja i sl. S obzirom na navedeno propisane su maksimalne dozvoljene koncentracije teških metala u vodi za piće [32]. U tablici 4 prikazane su maksimalno dopuštene koncentracije

nekih teških metala u vodi za ljudsku potrošnju propisane Svjetskom zdravstvenom organizacijom, Agencijom za zaštitu okoliša Sjedinjenih Američkih Država, Europskom komisijom i Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe.

Tablica 4. Maksimalno dopuštene koncentracije nekih teških metala u vodi za ljudsku potrošnju i njihov negativan utjecaj na organizam [33]

TEŠKI METAL	Standardi za vodu za ljudsku potrošnju, mg/l				UTJECAJ NA ZDRAVLJE
	EU	WHO	US EPA	HR	
Bakar	0,1-3	2	1	0,002	Nadražaj očiju, nosa i usta,, glavobolju, dijareju, oštećenje bubrega, smrt
Kadmij	0,005	0,003	0,05	0,005	Utjecaj na dišni sustav, povraćanje, gubitak težine, smrt
Olovo	0,05	0,01	0,015	0,01	Anemija, gubitak apetita, sterilnost, oštećenje živčanog sustava
Krom	0,05	0,05	0,1	0,05	Alergija, nadraženost organa za disanje, oštećenje bubrega, smrt
Živa	0,001	0,001	0,002	0,001	Oštećenje pluća, bubrega, depresija, utjecaj na razvoj ploda, nadraženost nosa i usta
Nikal	0,2	0,07	0,07	0,02	Alergija, bronhitis, utjecaj na imunološki i živčani sustav
Arsen	0,01	0,05	0,05	0,01	Utjecaj na kožu, probavni i živčani sustav, smanjenje proizvodnje crvenih krvnih stanica

EU –Europska komisija, WHO – Svjetska zdravstvena organizacija, US EPA – Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih Država, HR - Hrvatska

4. METODE UKLANJANJA TEŠKIH METALA

KOAGULACIJA I FLOKULACIJA

Koagulacija i flokulacija su bitan dio obrade kako pitke tako i otpadne vode. Ovim postupcima se iz vode izdvajaju čestice u stanju suspenzije kada je brzina njihovog prirodnog taloženja toliko mala da se ne može osigurati efikasno razbistravanje vode. Iako se u načelu koagulacija i flokulacija koriste za uklanjanje glina, boje, organskih čestica i uginulih organizama, vrlo su efikasne za uklanjanje teških metala.

Sva navedena onečišćenja u vodi zajedno s vodom čine nestabilnu koloidnu suspenziju, koju je potrebno destabilizirati što se postiže smanjenjem prelektrostatskog odbijanje između čestica [34]. Dodatkom koagulanata u vodu potiče se koloidni materijal u vodi da se poveže u agregate. Na taj način se dobiva efikasan granulometrijski sastav i potrebna brzina taloženja što rezultira sedimentacijom. Najčešći koagulanti koji se koriste u uobičajenim postupcima pročišćavanja otpadnih voda su aluminij, željezov(II)sulfat i željezov(III)klorid. Dodatkom ovih koagulanata dolazi do uklanjanja čestica i nečistoća iz otpadnih voda neutralizacijom naboja čestica i hvatanjem nečistoća u formiranom amorfnom talogu metalnog hidroksida [14].

Može se dogoditi da pahuljica formirana od nekoliko koloida ipak ne bude dovoljno velika da bi se mogla istaložiti, odnosno da bi se taloženje odvijalo željenom brzinom. Stoga se provodi postupak flokulacije, odnosno dodatka odgovarajućih sredstava, flokulanata koji će koagulirane čestice privući u „mrežu“ odnosno vezati u krupne aglomerate koji će dovesti do taloženja. Flokulanti su uglavnom različite vrste kvarca, aktivni ugljen, glina ili različiti polimeri. Vrijeme koje je potrebno za flokulaciju uglavnom ovisi o kvaliteti vode, temperaturi, pH te sadržaju koloidnih čestica. Općenito po ranijim iskustvima može se reći da se vrijeme potrebno za koagulaciju mjeri u sekundama, dok za flokulaciju u minutama [34]. U tablici 5 prikazana je razlika između koagulacije i flokulacije.

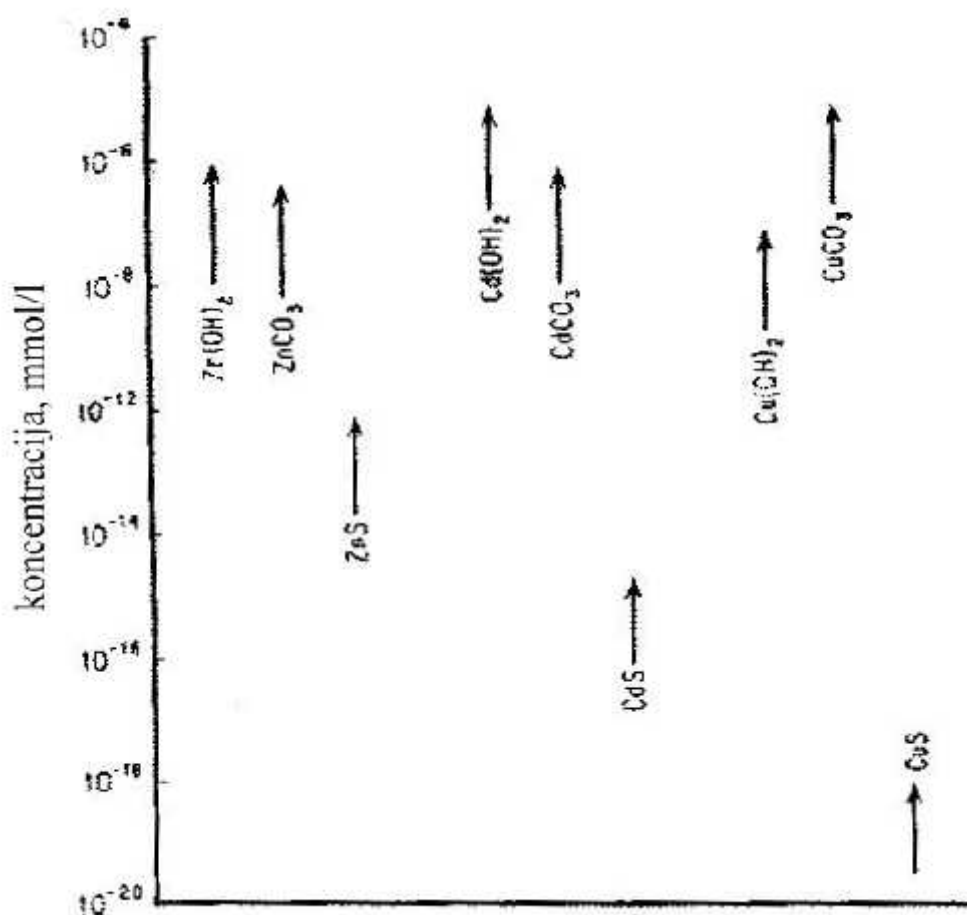
Tablica 5. Razlika između koagulacije i flokulacije [35]

UVJETI	KOAGULACIJA	FLOKULACIJA
Priroda čvrstih čestica	Brojne sitne čestice	Krupne čestice
Vrsta sredstva za koagulaciju/flotaciju	Nabijene čestice male molarne mase	Čestice velike molarne mase
Dodatni uvjeti	Brzo miješanje	Sporo miješanje
Brzina procesa	Sekunde	Minute

Postupcima koagulacije i flokulacije može se pročišćavati otpadna voda s anorganskim onečišćenjima, odnosno koncentracijom teških metala manjom od 100 mg/l ili većom od 1000 mg/l. Smatra se da pH mora biti u rasponu od 11,0 do 11,5 kako bi došlo do učinkovitijeg poboljšanja uklanjanja teških metala ovim procesima [14].

KEMIJSKO TALOŽENJE

Kemijsko taloženje je najkorišteniji i najučinkovitiji proces uklanjanja teških metala. Ovaj postupak je jednostavan i jeftin. Taloženje se provodi dodatkom kemijskih sredstava. Međutim, ponekad je moguće taloženje u obliku karbonata, fosfata i sulfida. Uspješnost taloženja prvenstveno ovisi o odabiru sredstva za taloženje, zatim o temperaturi, ali i stabilnosti (topivosti) nastalog taloga. Na slici 6 prikazana je usporedba topivosti različitih vrsta taloga teških metala.



Slika 6. Usporedba topivosti različitih vrsta taloga teških metala [35]

Također je bitno spomenuti i valenciju metalnog iona koji se nalazi u vodi. Valencija iona znatno utječe na taloženje, odnosno otapanje nastalog taloga. Taloženje iona kroma znatno ovisi o navedenoj činjenici. Naime, šesterovalentni oblik kroma CrO_4^{2-} znatno je topljiviji od trovalentnog kroma Cr^{3+} . Prilikom primjene kemijskog taloženja posebnu pažnju treba obratiti i na zeta potencijal koloidnog precipitata. Osim toga, od iznimne važnosti za proces taloženja je i pH vrijednost vode. Mnoga istraživanja su pokazala da se različiti ioni talože, ali i stvoreni talozi otapaju kod različitih pH vrijednosti [35].

Nakon provedenog taloženja, nastali talog se iz vode uklanja sedimentacijom ili filtracijom. Iako se proces kemijskog taloženja dosta koristi ima nekoliko nedostataka. Nedostaci se prvenstveno odnose na primjenu velike količine drugih kemikalija kako bi se smanjila količina metala na prihvatljivu razinu za ispuštanje što ujedno dovodi to stvaranja velikih količina mulja [14].

FLOTACIJA

Danas se također vrlo često flotacija koristi za obradu otpadnih voda i za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda. Flotacija je odvajanje suspendiranih tvari krutih i kapljivih podizanjem (uz pomoć finih mjehurića) na površinu. Ovaj postupak pogodan je za specifično lakše tvari.

Isplivavanje može biti prirodno zbog razlike u gustoći za krute čestice koje imaju manju gustoću od tekućine, ili prisilno upotrebom raspršenog zraka na koji se vežu čestice koje imaju gustoću veću od čestica vode. Flotacija je ekonomski najprihvatljivija [34].

IONSKA IZMJENA

Ionskom izmjenom uklanjaju se neželjeni ioni uz vode i prenose na čvrsti materijal, ionski izmjenjivač koji ih veže na sebe i istovremeno u vodu otpušta jednak broj poželjnih iona koji su „uskladišteni“ u strukturi ionskog izmjenjivača. Tipični ionski izmjenjivači su u obliku kuglica promjera od 0,33 do 0,8 mm [35]. Općenito se može reći da su ionski izmjenjivači netopive visokomolekularne tvari koje na sebi imaju pozitivne i negativne naboje [11].

Izmjenjivači se sastoje od kovalentno vezane rešetke na kojoj su također kovalentno vezane aktivne grupe. Tijekom ionske izmjene aktivne grupe disociraju, postaju električki nabijene i na njima se odvija izmjena iona. Kod kiselih aktivnih grupa naboj rešetke je negativan, a kod bazičnih pozitivan. Odnosno prema vrsti iona vezanih na aktivne grupe ionski izmjenjivači dijele se na kationske i anionske. Prema stupnju disocijacije aktivnih grupa kationski izmjenjivači se dijele na jako i slabo kisele, a anionski na jako i slabo bazne [36]. U tablici 6 prikazani su ionski izmjenjivači i njihove aktivne grupe.

Tablica 6. Ionski izmjenjivači i njihove aktivne grupe [36]

VRSTA IZMJENJIVAČA	AKTIVNA GRUPA
Slabo bazni	$-\text{NH}_3^+$, $-\text{NH}_2\text{CH}_3^+$, $-\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+$
Jako bazni	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})^+$
Slabo kiseli	$-\text{COO}^-$
Jako kiseli	$-\text{SO}_3^-$

Iako se primarno ionski izmjenjivači koriste za omekšavanje, odnosno uklanjanje kalcija iz tvrde vode vrlo uspješno se mogu koristiti i za uklanjanje iona teških metala.

Primjena ionske izmjene je vrlo raširena i smatra se jednom od najčešćih metoda koje se primjenjuju u postupcima obrade vode zbog svoje velike efikasnosti, jednostavnosti i brzine postupka, ali i ekonomske prihvatljivosti.

ELEKTROKEMIJSKE METODE

Uklanjanje teških metala iz vode primjenom elektrokemijskih metoda podrazumijeva primjenu električne energije pri čemu se metalni ioni prisutni u vodi prevode u elementarno stanje. Budući da se za ovaj proces koristi velika količina električne energije ove metode su dosta neekonomične i njihova primjena u praksi nije česta. U slučajevima kada se koriste najčešće se primjenjuje elektrodijaliza. Elektrodijaliza je ujedno i

membranski proces. Provodi se na način da se u otopine koje su odijeljene membrano postavljaju elektrode radi stvaranja električnog polja, odnosno pokretne sile. Ovaj proces se primarno primjenjuje za desalinizaciju vode iako se pokazao vrlo efikasnim za uklanjanje teških metala posebno kroma. Uspješnost postupka ovisi o nekoliko čimbenika kao što su: količina električne struje, propusnost membrane, temperaturi vode, prethodnoj obradi vode, ali i o broju jedinica za elektrodijalizu [11].

ADSORPCIJA

Adsorpcija je jedna od najekonomičnijih, najčešće primjenjivih, ali i najistraženijih metoda za uklanjanje teških metala iz vode. Primarno se primjenjuje za pročišćavanje otpadnih voda radi uklanjanja teških metala, ali i nekih drugih zagađenja poput boja, fenola, organskih kiselina i sl. [37].

Sama adsorpcija bazira se na sposobnosti krutih tvari, adsorbensa da na svojoj površini vežu ione iz otopine. Prilikom odabira ove metode kao metode za uklanjanje teških metala iz otpadne vode treba uzeti u obzir efikasnost adsorpcije. Efikasnost ovog procesa ovisi o odabiru adsorbensa, ali i nekim njegovim svojstvima poput specifične površine i volumena pora. Također treba uzeti u obzir afinitet adsorbensa prema pojedinom teškom metalu, masu adsorbensa, koncentraciju iona teških metala u vodi, volumen vode koji se obrađuje, ali i temperaturu i pH vrijednost vode.

Najčešće se kao adsorbens koristi aktivni ugljen zbog svoje velike specifične površine ($500\text{--}2500\text{ m}^2/\text{g}$). Najčešći oblici aktivnog ugljena su: granulirani, praškasti i vlaknasti. Praškasti oblik je ujedno i najčešće primjenjivan jer ima fine čestice veličine od oko $44\text{ }\mu\text{m}$, što omogućuje brzu adsorpciju [38, 39]. Sama adsorpcija se odvija na način da dolazi do vezanja (fizikalnog ili kemijskog) teških metala na površinu adsorbensa. Tijekom vezenja mora doći do otpuštanja pojedinih iona s površine adsorbensa. Otpuštanje se odvija na tzv. aktivnim grupama adsorbensa. Gotovo sve grupe poznate u organskoj kemiji mogu se pojaviti na površini aktivnog ugljena čemu se također pripisuje velika adsorpcijska moć ovog adsorbensa. Bez obzira na velik broj pozitivnih svojstava aktivnog ugljena nastoje se pronaći drugi alternativni adsorbensi. Razlog tome je vrlo visoka cijena ovog adsorbensa. Stoga se kad je god moguće aktivni ugljen nastoji zamijeniti s drugim jeftinijim adsorbensima. Tako se često kao prirodni adsorbens koriste različiti zeoliti. Osim toga, tendencija je što više istražiti, ali i primijeniti neke otpadne produkte različitih grana industrije kao potencijalne jeftine adsorbense. Tako se u novije vrijeme dosta istražuju otpaci voća (peteljke, koštice, kora agruma, ljuske orašastih plodova i sl.), otpad prehrambene industrije (otpad nastao pri preradi voća i povrća, žitarica, prerade mesa i sl.), otpad drvne industrije (kora, piljevina, iglice i lišće različitih vrsta drveća), ali i otpad iz metalurške industrije [40-42].

Budući da sve metode za uklanjanje teških metala iz vode imaju i prednosti i nedostatke (tablica 7) potrebno je pri odabiru adekvatne metode dobro poznavanje svake od njih kao i poznavanje primjesa koje se nastoje ukloniti iz vode.

Tablica 7. Prednosti i nedostaci nekih metoda za uklanjanje teških metala iz vode [43]

METODA	PREDNOST	NEDOSTATAK
Koagulacija/flokulacija	Primjena za pročišćavanje otopina s visokom koncentracijom metalnih iona	-Proizvodnja velike količine vlažnog mulja (i do 50%) -Nemoguće potpuno uklanjanje olova, samo do koncentracije 0,1-3 mg/l -Obavezno prevođenje Cr^{6+} u Cr^{3+} -Smanjena učinkovitost uklanjanja organometalnih komponenata
Ionska izmjena	Pojedinačno izdvajanje metalnih iona Visok stupanj pročišćavanja Jednostavna regeneracija	-Smanjena učinkovitost uklanjanja metalnih iona iz otopina s visokom koncentracijom -Potrebno prethodno uklanjanje suspendiranih čestica i oksidacijskih sredstava -Visoka cijena
Adsorpcija	Moguće uklanjanje i organskih tvari iz otopina	-Otopine i aktivni ugljik potrebno je držati u kontaktu i do nekoliko sati -Gubitak oko 10 % na regeneraciju aktivnog ugljika pirolizom -Visoka cijena aktivnog ugljika
Membransko izdvajanje	Primjena za pročišćavanje otopina s niskim sadržajem metalnih iona	-Nepovoljno za pročišćavanje otopina s niskom koncentracijom metalnih iona -Potrebna prethodna filtracija suspendiranih čestica radi zaštite membrane -Ograničen protok na 1-10 l/hm ²
Elektrokemijske metode	Primjena za pročišćavanje otopina s niskim sadržajem metalnih iona	-Visoka cijena uređaja -Niska učinkovitost za razrijeđene otopine -Ograničen protok na 0,2 m ³ /h

5. ZAKLJUČAK

Na osnovi proučavanja problematike teških metala u vodi zaključeno je sljedeće:

- Vrlo je važno vodu pročistiti prije upotrebe ili ispuštanja u vodene sustave.
- Jedno od najvećih onečišćenja voda upravo su teških metala.
- Teški metali ulaskom u ekosustave u njima kruže i vrlo se često akumuliraju. Izazivaju velik broj oboljenja, a neki od njih su kancerogeni, mutageni pa i smrtonosni.
- Za uklanjanje teških metala iz voda mogu se primijeniti različite metode.
- Najčešće korištene metode za uklanjanje teških metala su: koagulacija i flokulacija, kemijsko taloženje, flotacija, ionska izmjena, elektrokemijske metode i adsorpcija.
- Odabir najprikladnije metode ovisi o parametrima kao što su pH i temperatura vode, vrsta metala koji se uklanja i njegova početna koncentracija.

6. LITERATURA

- [1] A. Rastovčan - Mioč, Uvod u ekologiju, Metalurški fakultet, Sisak, 2009.
- [2] <https://hr.orgthink.com/22033-what-is-the-hydrological-cycle-30> (24. 3. 2020.)
- [3] V. B. Rukavina, D. Damjanović, Tehnologija vode i tehnologija napojne vode, Savez energetičara Srbije, Beograd, 1984.
- [4] G. Gulić, Priprema vode, Izdavačko-štamarsko poduzeće Minerva, Subotica, 1969.
- [5] www.zzjzpgz.hr/nzl/92/vodoopskrba.htm (27. 3. 2020.)
- [6] K. Haviđić, Utjecaj kemijske regeneracije na razgradnju diklofenaka UV/TiO₂ procesom, završni rad, Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
- [7] N. Črnek, Onečišćenje i zaštita voda, završni rad, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2018.
- [8] N. P. Chermisnoff, Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies, Butterworth-Heinemann, Boston, 2002.
- [9] D. Mayer, Voda od nastanka do upotrebe, Prosvjeta, Zagreb, 2004.
- [10] Z. Jurac, Otpadne vode, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2009.
- [11] B. Tušar, Pročišćavanje otpadnih voda, Kigen d.o.o., Zagreb 2009.
- [12] http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44584/1/9789241548151_eng.pdf (27. 3. 2020.)
- [13] G. F. Nordberg, B. A. Fowler, M. Nordberg, L. Friberg, Handbook of Toxicology of Metals, European Environment Agency, Copenhagen, 2005.
- [14] K. Andlar, Metode uklanjanja teških metala iz otpadnih voda, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
- [15] S. Sharma, Heavy Metals in Water, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2015.
- [16] M. Šarić, Onečišćenja u okolišu-ocjena izloženosti i zdravstveni rizici, Medicina rada i okoliša, Medicinska naklada, Zagreb, 2002.
- [17] http://www.jweent.net/article_24246.html (17. 3. 2020.)
- [18] V. J. Inglezakis, S. G. Pouloupoulos, Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [19] <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/as/index.html#OPCENITO> (12. 3. 2020.)
- [20] M. Habuda-Stanić, K. Kuleš, Arsen u vodi za piće, Kemija u industriji, 51 (2020)7–8, 337–342.
- [21] R. Vasiljević, Arsen u podzemnoj vodi iz prirodnih izvora, Hrvatske vode, 18(2010), 297-304.
- [22] A. Dozić, I. Hodžić, Prisustvo teških metala u površinskim i industrijskim otpadnim vodama na području općine Lukavac, Centar za ekologiju, 2016.
- [23] Guidelines for Drinking-water Quality, World Health Organization 2005.
- [24] <https://biorezonanca-homeopatija.com/teski-metali/> (14.03.2020.)
- [25] <http://www.proimmun.hr/index.php/component/k2/item/38-teski-metali> (12.03.2020.)
- [26] J. Kotaś, Z. Stasicka, Chromium Occurrence in the Environment and Methods of its Speciation, Environmental Pollution, 3(2000) 107, 263-283.
- [27] I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga Zagreb, 1995.
- [28] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, Biochemistry, Universitet of Michigan, Dearborn 1991.
- [29] V. C. Srivastava, I. D. Mall, I. M. Mishra, Optimization of parameters for adsorption of metal ions onto rice husk ash using Taguchi's experimental design methodology, Chemical Engineering Journal, 140 (2008), 136-144.

- [30] Z. Zeledon-Toruno, C. Lao-Luque, M. Sole-Sardans, Nickel and copper removal from aqueous solution by an immature coal (leonardite): effect of pH, contact time and water hardness *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80 (2005), 649-656.
- [31] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemistry*, Universitet of Michigan, Dearborn 1991.
- [32] Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe, NN 125/2017.
- [33] A. B. Đukić, Adsorpcija iona teških metala iz vodenih otopina na kompozitu montmorionit/kaolinit glina-titan(IV)oksid, Doktorski rad, Fakultet za fizikalnu kemiju, Beograd, 2015.
- [34] A. Štrkalj, Onečišćenje i zaštita voda, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.
- [35] F. N. Kemer, Nalkov priručnik za vode, Jugoslavenska inženjerska akademija, Savez inženjera i tehničara Srbije, Građevinska knjiga, Beograd, 2005.
- [36] I. Mijatović, M. Matošić, Tehnologija vode, Prehrambeno – biotehnološki fakultet Zagreb, Zagreb, 2009.
- [37] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London, 1999.
- [38] Lj. R. Radović, *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker, New York, 2001.
- [39] S. Babel, T. A. Kuriniawan, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of Hazardous Materials* B97 2003, 219-243.
- [40] D. Kučić, S. Miljanić, M. Rožić, Sorption of Methylene Blue Onto Orange and Lemon Peel, *The Holistic Approach to Environment*, 1(2011)2, 41-51.
- [41] S. Babel, T. A. Kuriniawan, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of Hazardous Materials*, B97(2003) 219-243.
- [42] A. Štrkalj, Z. Glavaš, G. Matijašić, Removal of Ni (II) and Cr (VI) ions from aqueous solution using by-product from the production of aluminium, *Metalurgija*, 54 (2015)1, 31-34.
- [43] I. Gaballah, G. Kilbertus, Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, *Journal of Geochemical Exploration*, 62(1998), 241-286.

ŽIVOTOPIS

OSOBNİ PODACI

Ime i prezime: Martina Marić

Datum i mjesto rođenja: 13.06.1997. Korbach, Njemačka

E-mail: martina.maric1306@gmail.com

OBRAZOVANJE

2004. – 2012. – Osnovna škola Komarevo

2012. – 2016. – Strukovna škola Sisak, tehničar za cestovni promet

2016. – 2020. – Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, preddiplomski
sveučilišni studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija

VJEŠTINE:

Rad na računalu: Microsoft Office, AutoCAD

Strani jezik: Engleski